

# 石油製品の代替を目的とするスメクタイト系粘土の高機能化

著者	太田 俊一
号	42
学位授与番号	1129
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38689">http://hdl.handle.net/10097/38689</a>

氏名・(本籍)	おお　　た　　しゅん　　いち 太　　田　　俊　　一
学位の種類	博　　士(理　　学)
学位記番号	理第1129号
学位授与年月日	平成11年3月3日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
研究科, 専攻	平成5年3月25日　東北大学大学院理学研究科(博士課程前期2年の課程) 地学専攻修了
学位論文題目	石油製品の代替を目的とするスメクタイト系粘土の高機能化
論文審査委員	(主査)　教授 秋月 瑞彦 総合研究官 中 沢 弘 基(無機材質研究所), 教授 藤 卷 宏 和, 蟹 澤 聰 史, 大 谷 栄 治, 教授 谷 口 宏 充

## 論　文　目　次

### Summary

#### 1. 序論

- 1. 1 背景
- 1. 2 研究史

#### 2. 粘土/天然有機高分子複合多孔体

- 2. 1 初めに
- 2. 2 実験
  - 2. 2-1 試料
  - 2. 2-2 粘土/カンテン複合多孔体
  - 2. 2-3 カンテン以外の天然有機高分子を用いた粘土/有機高分子多孔体
  - 2. 2-4 評価方法
- 2. 3 結果
- 2. 4 議論

#### 3 パネル型凍結装置による粘土/有機複合多孔体の製作

- 3. 1 初めに
- 3. 2 実験
  - 3. 2-1 凍結装置(パネルフリーザー)の製作
  - 3. 2-2 試料
  - 3. 2-3 多孔体試作
  - 3. 2-4 評価方法
- 3. 3 結果
  - 3. 3-1 凍結速度
  - 3. 3-2 組織観察

- 3. 3-3 強度特性
  - 3. 4 議論
- 4 粘土多孔体の加熱処理による耐水化
  - 4. 1 初めに
  - 4. 2 実験
    - 4. 2-1 試料
    - 4. 2-2 加熱処理
    - 4. 2-3 評価方法
  - 4. 3 結果
  - 4. 4 議論
- 5 発泡型粘土/有機多孔体
  - 5. 1 初めに
  - 5. 2 実験
    - 5. 2-1 試料
    - 5. 2-2 評価方法
  - 5. 3 結果
  - 5. 4 議論
- 6 粘土/天然有機高分子複合フィルム
  - 6. 1 初めに
  - 6. 2 実験
    - 6. 2-1 試料
    - 6. 2-2 評価方法
  - 6. 3 結果
  - 6. 4 議論
  - 6. 5 まとめ
- 7 総括
  - ・謝 辞
  - ・参考文献

## 論文内容要旨

現在、発泡スチロール（発泡ポリスチレン）を代表とする石油関連製品が包装材料などに大量に用いられている。発泡スチロールを大別するとビーズ発泡ポリスチレンと押出發泡ポリスチレンに分類される。ビーズ発泡ポリスチレンはポリスチレンビーズに炭化水素系の発泡剤を均一に含浸させて発泡させた後、金型の中で加熱融着させて製造される。ビーズ発泡ポリスチレンはその軽量性、緩衝性、断熱性などに優れており、魚箱、工業部品の緩衝材、建材、断熱材等に用いられる。押出發泡ポリスチレンはポリスチレンに発泡剤を加えて、加熱発泡させて押し出し成形して製造される。押出發泡ポリスチレンはその製品の厚さによってボード（厚物）、ボード（薄物）、ポリスチレンペーパーの3種類に分けられるが、とくにポリスチレンペーパーは食品包装容器として大量に用いられている。これらはいずれも軽量で耐水性に優れているため、分解しにくいいため廃棄に際して地球環境に与える影響が問題となってい

る。焼却処分をするにしても高熱を出して焼却炉を破損し大量の炭酸ガスを発生するなど、地球環境汚染の典型材料である。また、放置されて河川や海浜を汚染するなど、社会問題として指摘されて久しい。

包装材の社会において果たす役割は決して小さくない。しかし、包装材廃棄物の環境に対する悪影響は無視できない問題である。環境に対する影響を少なくする方法の一つとしてリサイクル（再資源化）が考えられる。発泡スチロールを代表とする廃プラスチックの資源化には①再生利用、②固形燃料化、③油化・ガス化（熱分解）、④モノマー還元（ケミカルリサイクリング）の4つがある。特に①の再生利用においては材料物性の低下が少ない溶剤による溶解リサイクル技術が進歩している。しかし、発泡スチロールにおいては産業廃棄物の家電用梱包材のリサイクリングは2%（1991年度）しかなく、一般廃棄物においてはもっと低い。現在の環境対策運動の高まりにより、回収率は飛躍的に向上しているが、大部分は廃棄物として処理されており、将来的にも全てをリサイクルできる可能性はほとんどない。大量生産大量消費の代表である発泡スチロールはほとんど全てをリサイクル化できなければ環境負荷は低減しない。つまり、第1の方法では解決できないということである。

第2の方法は環境負荷の小さい素材に置き換えるという方法である。もともと、発泡スチロールの原料である石油は地殻深部の物質であり、地球表層には存在しない。それを垂直な人為的物質移動により、地表に持ち出し、加工し、使用し、廃棄している。もともと地球表層の物質ではないため廃棄に際しても、地球表層の物質循環に還元されにくく、環境負荷が大きい。そこで、発泡スチロールを地球表層の物質で代替すれば環境負荷は小さくなるであろう。

この概念は1980年代に広まり、理解されている。人類も生態系の一部である。複雑な関係で成立している生態系の、一つの種だけの増殖に都合のよい条件は生態系の調和を失し、その種の存続をも脅かす。CO<sub>2</sub>やフロン問題は、人間活動による物質移動の量の変化がすでに検知できる域に達していることを示している。したがって自然環境を改変する力を持つに至った人類の活動が生態系・地球環境に与える変化を極力少なくしなければならない。この概念は「永続可能な発展（Sustainable development）」と表現されている。

スメクタイト系粘土は土壌を構成する代表的な鉱物であり、地球表層で最もありふれている無機物質である。また、デンプン、カンテンなどの天然有機高分子は生態系より供給され地球表層の物質循環にのった物質といえる。これらを用いた粘土／有機複合体は地球環境親和素材といえる。これらを地球表層の物質で石油関連製品の代表である発泡スチロール、スチレンペーパーを代替すれば環境負荷は小さくなるであろうという基本概念で粘土／有機複合体の研究を行ってきた。

発泡スチロールの代替素材として提唱されてきた粘土多孔体は圧縮強度の面で発泡スチロールにはるかに劣り実用的ではなかった。発泡スチロールに求められている物性の中で圧縮強度は最も重要な物性であると考えて、発泡スチロールと同等以上の圧縮強度を持つ多孔体の開発を目的として研究を行った。粘土多孔体の圧縮強度が低いのは粘土粒子の結合力が弱いためであると考えられる。結合を強くする方法としてバインダーを用いることが考えられる。Fujita et al.（1990）ではフミン酸及び水ガラスを添加剤として用い、効果を上げている。これらもバインダーとしての効果であると考えられる。バインダーとしては水溶性の鎖状高分子が適していると考えられる。しかし、フミン酸は精製しにくく、大量利用を目的とする発泡スチロールの代替には不向きである。水ガラスはアルカリを多量に含むため、大量に用いると粘土を凝集させてしまう。以上の点と基本概念をふまえてカンテン、デンプン等の水溶性天然有機高分子をバインダーとして用いることにした。その結果、高い圧縮強度を持つ粘土／有機複合多孔体を得ることができた。

次に製造方法の改良を行った。これまでの研究は凍結に液体窒素を用いた実験室規模の研究であった。液体窒素中に室温の粘土ゾルを投入すると激しく沸騰し、窒素の気泡を発生させる。そのため、液体窒

素は必ずしも冷却効率がよくない上、扱いにくく実用的ではない。そこで、新たにパネル型凍結装置を開発し、実験を行った。パネル型凍結装置の冷却温度は液体窒素に比べて高いが、気泡の発生がないなど冷却効率が改善されたため、液体窒素を用いたときより速い凍結速度を得ることができ、結果として高強度の粘土／有機複合多孔体を得られた。また、パネル型凍結装置は市販されている連続生産式の凍結装置と凍結方式が同じである。これにより大規模製造の道が拓けた。

粘土多孔体の問題点の一つとして水に弱いことがある。粘土多孔体は水と接触すると速やかに膨潤し、その形状を保てなくなる。この特質は粘土多孔体の特徴の一つであるが、ある用途では欠点ともなる。粘土多孔体の利用の一つとして加熱処理を施した耐水性粘土多孔体を試作し、その評価を行った。その結果、700～800℃の温度で加熱処理を施すと熱変形を起こさず耐水性が得られることが判った。

粘土／有機複合多孔体は空孔の全てが氷の昇華した痕跡であり乾燥効率が非常に悪かった。また、粘土多孔体では気泡の混入による強度の劣化が問題となっていた。粘度の高い高濃度の粘土ゾルから気泡を完全に取り除くことは難しい。そこで、複合ゾルを調整した後、界面活性剤を加えて気泡を保持させ凍結乾燥する発泡型粘土／水溶性高分子複合多孔体について研究を行った。その結果、見掛け比重0.02～0.03で発泡スチロールと同等以上の圧縮強度を持つ発泡型粘土／有機多孔体を得ることができた。その触感発泡スチロールと非常に近いものがあり実用性能を有している。

粘土／有機複合体は多孔体以外の形状にも成形は可能である。その一つとしてフィルムに成形したものを評価した。粘土フィルムは“alsi-film”の名称で古くから研究が行われていたが、環境親和素材としての評価はなされていなかった。粘土／天然有機高分子複合フィルムはセロファン紙と同等の引張強度を有し、実用性が確認された。地表物質からなるこのフィルムは水に速やかに溶解環境に親和的である。また、粘土／アルギン酸ナトリウム複合フィルムはNaとCaのイオン交換により非水溶化することができる。従来の耐水性粘土フィルムが加熱処理により粘土の活性を失わせることで得られるのに対し、この耐水性フィルムは粘土の機能は残されている点で用途が幅広く考えられる。

以上より、粘土／有機複合体はその環境親和性、機能性からみて十分に実用レベルに達している。コスト面での障害が残っているが、環境に対する負債はいつか必ず払わなければならないものである。この環境コストの概念が定着すれば必ず受け入れられると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

現在、発泡スチロールを代表とする石油関連製品が包装材料などに大量に用いられている。これは軽量で耐水性に優れており、分解し難いために、廃棄に際して地球環境に与える影響は大きい。そこで、発泡スチロールを地球表層の物質での代替えが望まれる。

粘土多孔体は圧縮強度の面で発泡スチロールに遥かに劣っており、実用的では無かった。そこで、カテン、でんぷん等の水溶性天然有機高分子をバインダーとして用いた。それを乾燥凍結することによって、高い圧縮強度を持つ粘土/有機複合多孔体を得ることができた。

次に製造方法の改良を行った。これまでの研究は凍結に液体窒素を用いた実験室規模のものであった。液体窒素中に粘土ゾルを投入すると、激しく沸騰して窒素の気泡を発生させる。そのために、液体窒素は必ずしも冷却効率が良くない上、扱い難く実用的ではない。そこで、あらたにパネル型凍結装置を開発した。その結果、高強度の粘土/有機複合多孔体が得られた。また、パネル型凍結装置は市販されている連続生産式の凍結装置と凍結方式が同じであり、これによって大規模製造の道が開けた。

粘土多孔体の問題の一つとして、水に弱いことである。粘土多孔体は水と接触すると、速やかに膨潤し、その形状を保てなくなる。そこで、700–800℃の温度で加熱処理すると、熱変形を起こさずに優れた耐水性のものが得られることが分かった。粘土/有機複合体はいろいろな形にすることができる。粘土/天然有機高分子複合フィルムはセロハン紙と同等の引っ張り強度を有し、実用性が確認された。また、粘土/アルギン酸ナトリウム複合フィルムにおいて、NaをCaで置換することによって非水溶化することができる。以上より、粘土/有機複合体はその環境親和性、機能性からみて十分に実用レベルに達している。

以上のように、太田俊一は優れた業績を上げ、自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、太田俊一提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。